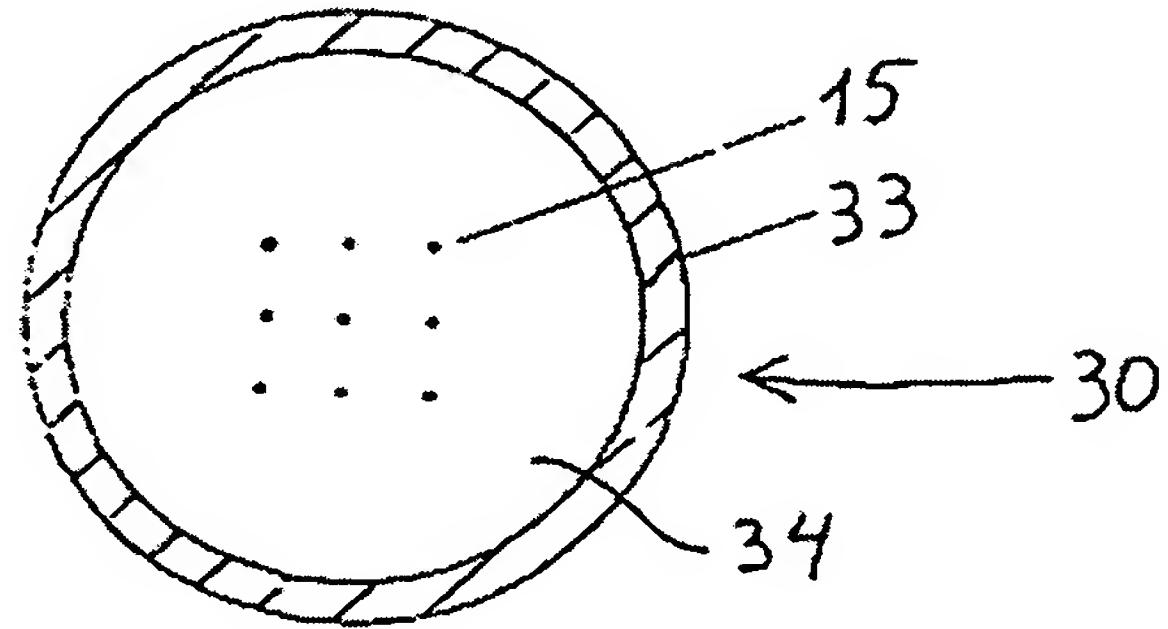


**Sensor for determining chemicals in liq. gels. or glass - has micro-electrode array on silicon@ chip useful e.g. for determining oxygen concn. in blood****Publication number:** DE4131731**Publication date:** 1993-05-19**Inventor:****Applicant:** RAYMOND GLOCKER GMBH INST FUER (DE)**Classification:****- international:** G01N27/403; G01N27/416; G01N27/403; G01N27/416;  
(IPC1-7): G01N27/12; G01N27/404; G01N27/416;  
G01N33/48**- european:** G01N27/403; G01N27/416**Application number:** DE19914131731 19910924**Priority number(s):** DE19914131731 19910924[Report a data error here](#)**Abstract of DE4131731**

In sensors for determining chemical substances or cpds. in liquids, e.g., blood, and gases, micro-electrode arrays (30) are formed as structures on silicon chips by planar technology or by micro-mechanical processes. Also claimed is a sensor for determining oxygen in aq. solns., e.g., blood, and/or for simultaneous determination of chemical and biochemical substances. The sensor comprises an electrode circuit which is a two or three d.c. or pulse operated electrode structure. ADVANTAGE - Any number of individual electrodes can be arranged in parallel-connected arrays to give high signal current and sensor sensitivity. The micro-electrodes can be arranged in any geometry and a third electrode for three electrode measurement can be easily integrated.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

04P002051



36

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 41 31 731 A 1

⑯ Int. Cl. 5

G 01 N 27/12

G 01 N 27/416

G 01 N 27/404

G 01 N 33/48

⑯ Aktenzeichen: P 41 31 731.9  
⑯ Anmeldetag: 24. 9. 91  
⑯ Offenlegungstag: 19. 5. 93

DE 41 31 731 A 1

⑯ Anmelder:

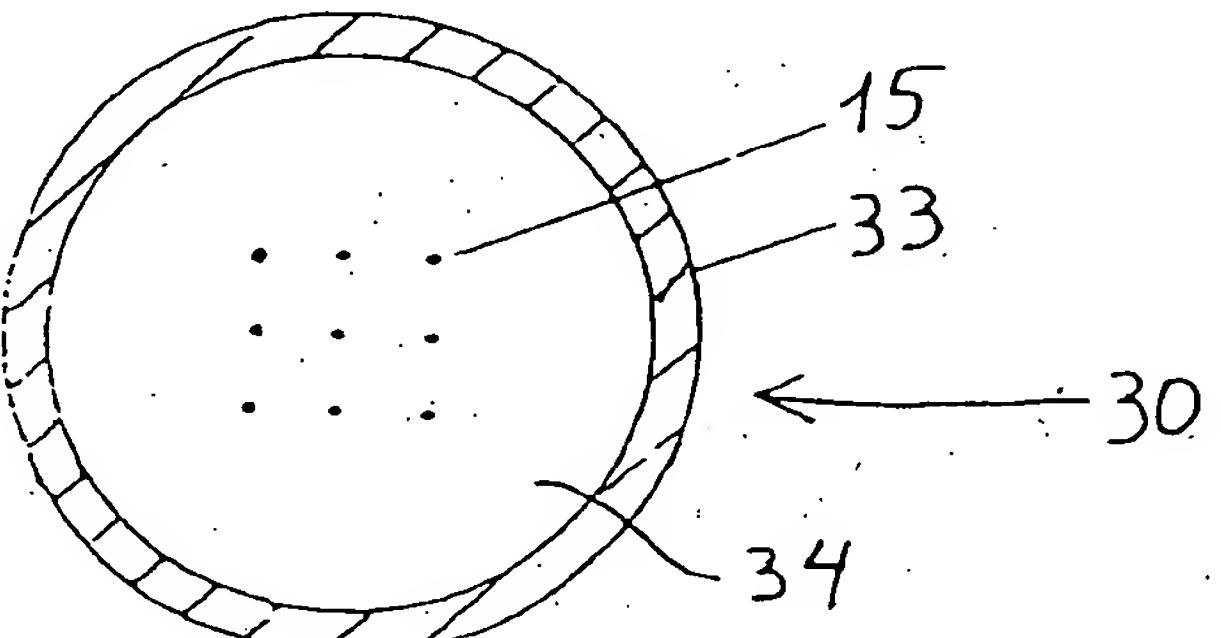
Dr. Raymond Glocker GmbH Institut für  
Medizintechnik, 4400 Münster, DE

⑯ Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

⑯ Sensor zur Bestimmung von chemischen Verbindungen in Flüssigkeiten und Gasen

⑯ Als Sensor zur Bestimmung von chemischen Substanzen, insbesondere Sauerstoff in Flüssigkeiten, z. B. Blut oder Gasen, wird ein Mikroelektrodenarray (30) vorgeschlagen. Die Mikroelektroden (15, 33) werden in planarer Technik oder mit Verfahren der Mikromechanik realisiert.



DE 41 31 731 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Sensor zur Bestimmung von chemischen Substanzen oder Verbindungen in Flüssigkeiten, z. B. Blut oder Gasen.

Bekannt sind Anordnungen von Metallelektroden zur amperometrischen, potentiometrischen und konduktometrischen Bestimmung bestimmter Substanzen in Flüssigkeiten und Gasen, z. B. Sauerstoff, chemische und biochemische Verbindungen im Blut. Ein Beispiel hierfür ist die sogenannte Clark-Zelle, die zum Nachweis von Sauerstoff in wässrigen Lösungen eingesetzt wird. Sie besteht aus zwei Metallelektroden, die in einen Elektrolyten eintauchen. Der Elektrolyt ist durch eine sauerstoffpermeable Membran von der eigentlichen Meßlösung getrennt. Eine Miniaturisierung dieser Anordnung bringt verschiedene Vorteile. Mikroelektroden dieser Art erreichen extrem kurze Ansprechzeiten. Außerdem wird das Meßsignal unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit des Sensors. Die bisher eingesetzten Mikroelektroden liefern nur sehr geringe Signalströme und besitzen eine weit geringere Empfindlichkeit als Mikroelektroden.

Gemäß der Erfindung werden die Mikroelektroden in planarer Technik oder mit Verfahren der Mikromechanik realisiert. Die Elektroden dienen auch als Basisstrukturen für eine Vielzahl von Sensoren. Gegenüber bisherigen Mikroelektroden bietet diese Technik wesentliche Vorteile. Durch Anordnung beliebig vieler Einzelektroden in Arrays, die parallel geschaltet werden, können die Signalströme und damit die Empfindlichkeit des Sensors um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Die Mikroelektroden können in beliebigen Geometrien angeordnet werden. Eine dritte Elektrode für Dreielektrodenmessungen kann leicht integriert werden.

Durch die Wahl von Silicium als Strukturmaterial können sowohl die Sensorarrays als auch elektronische Schaltungen auf einem Chip realisiert werden. Die Basisstrukturen eignen sich für die Fixierung selektiver Membranen und den Einschluß von Elektrolyten für eine Vielzahl von Meßaufgaben. Ein besonderer Vorteil dieser Technologie liegt in der Möglichkeit einer kostengünstigen Produktion in großen Stückzahlen.

Bei Dreielektrodenmessungen kann die Referenzelektrode vorzugsweise mit einem Redoxsystem, z. B. Ferrocen/Ferrocenium versehen sein, das ein kontrolliertes Diffusionspotential an der Elektrode sicherstellt.

In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung schematisch dargestellt.

Fig. 1 zeigt eine Mikroelektrode im Querschnitt. Auf einem Substrat 10 ist unter Zwischenlage eines ersten Isolators 11 eine Arbeitselektrode 12 und eine Gegenelektrode 13 fixiert, die mittels eines zweiten Isolators 14 voneinander elektrisch isoliert sind. Die freie Fläche 15 der Arbeitselektrode 12 ist punktförmig und hat einen Durchmesser zwischen 1 und 4  $\mu\text{m}$ . Derartige Arbeitselektroden 12 lassen sich in einer Vielzahl in Verbindung mit einer flächigen Gegenelektrode 13 zu einem Mikroelektrodenarray zusammensetzen.

Die Fig. 2 bis 5 zeigen Beispiele von Mikroelektrodenarrays in Draufsicht. In Fig. 2 ist eine flächige Gegenelektrode 23 gezeigt, die eine Vielzahl, bis zu 2000 Mikrolöcher ( $\varnothing 20-30 \mu\text{m}$ ) aufweist, in denen jeweils die freie Fläche 15 von gleicher Zahl von Arbeitselektroden 12 liegt. Derartige Arrays lassen sich in miniaturisierten Dimensionen herstellen. Die 1-3,5  $\mu\text{m}$  im Durchmesser großen Arbeitselektrodenflächen 15 haben einen Abstand voneinander von etwa 130  $\mu\text{m}$ , sie

können aber auch dichter, bis zu 40  $\mu\text{m}$  Abstand gepackt werden.

Gemäß Fig. 3 ist eine Ring-Gegenelektrode 33 vorgesehen, in deren Innenbereich 34 sich eine Vielzahl von Arbeitselektroden 15 befindet. Bei einer Gegenelektrode mit einem Durchmesser von 1600  $\mu\text{m}$  können bis zu 400 Arbeitselektroden 12,15 angeordnet werden.

In den Fig. 4 und 5 sind weitere Ausführungen von Mikroelektrodenarrays 40, 50 gezeigt, die mit jeweils einer Referenzelektrode 41, 51 für Dreielektrodenmessungen ausgebildet sind. In Fig. 4 ist eine aus mehreren Linien bestehende Gegenelektrode 43 vorgesehen, während gemäß Fig. 5 eine flächige, die Arbeitselektroden 15 nicht umgebende Gegenelektrode 53 gezeigt ist.

## Patentansprüche

1. Sensoren zur Bestimmung von chemischen Substanzen oder Verbindungen in Flüssigkeiten, z. B. Blut und Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß Mikroelektrodenarrays (UMA) als Struktur auf Silicium-Chips in planarer Technik oder mit Verfahren der Mikromechanik realisiert werden.
2. Sensoren zur Bestimmung von Sauerstoff in wässrigen Lösungen, z. B. Blut, und/oder zur simultanen Bestimmung chemischer und biochemischer Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaltung der Elektroden als Zwei-, oder Dreielektrodenstruktur erfolgt und diese entweder mit Gleichstrom oder pulsierend betrieben wird.
3. Sensoren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrodenmaterial für Anoden, Kathoden und Referenzelektroden auf den Si-Strukturen vorzugsweise Platin, Silber, Ir/IrO<sub>3</sub>, Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bzw. Kombinationen aus diesen zur Anwendung kommen, aber auch Ag/AgS<sub>2</sub> zur Verringerung der Störungen durch Halothane.
4. Sensoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung von Membranen kontrollierter Dicke in trogförmigen Vertiefungen auf der Si-Chipoberfläche erfolgt und hierzu eine Barriere von vorzugsweise 100 Mikrometer Höhe durch entsprechende selektive Ätztechnik geschaffen wird.
5. Sensoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß alternativ zu Anspruch 4 derartige Barrieren statt durch die Ätztechnik auch durch galvanisch auf ringförmige metallische Strukturen um das UMA abgeschiedene Elektropolymeren oder Metalle gebildet werden, welche dann auch als elektrische Abschirmungen um das UMA dienen können.
6. Sensoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere UMA auf einem Chip mit Membranen aus unterschiedlichen Materialien und Selektivitäten angeordnet werden, zur simultanen Bestimmung verschiedener Stoffe, besonders begünstigt durch die in Anspruch 4 und 5 genannten Barrieren um die einzelnen UMA.
7. Sensoren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch die Fixierung von Redoxsystemen mit extrem hoher Austauschdichte an die Referenzelektrodenoberflächen.
8. Sensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Redoxsystem Ferrocen/Ferrocenium verwendet wird, das über Spacemoleküle mit optimierter Länge kovalent an die Elektrodenoberfläche gebunden ist.

9. Sensoren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die kovalente Bindung durch eine photochemische Polymerisierung einer geeigneten Verbindung realisiert ist. 5

10. Sensoren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein reversibles Redoxsystem zur quantitativen Reduktion von Sauerstoff eingebaut ist, das mit geringer Überspannung an der Kathode reduzierbar ist. 10

11. Sensoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine kovalente Bindung der Membran an das Trägermaterial und deren Abdichtung durch kovalente Bindung einer photopolimerisierbaren Verbindung am gewünschten Ort des Trägers erfolgt. 15

12. Sensoren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Membran eine photopolimerisierbare Verbindung zugegeben wird. 20

13. Sensoren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch fokussierte Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge kovalent verdichtet und fixiert ist. 25

14. Sensoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß verschiedene Anordnungen der einzelnen UMA's Anwendung finden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

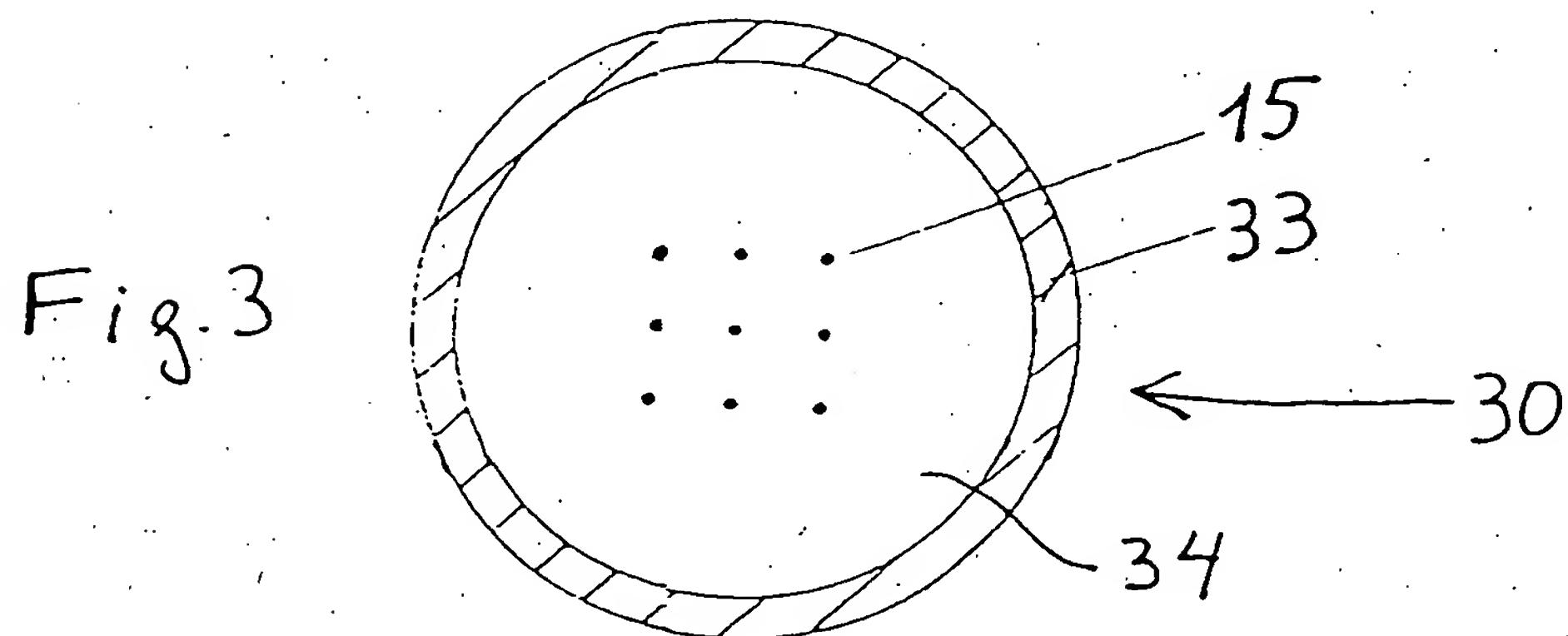
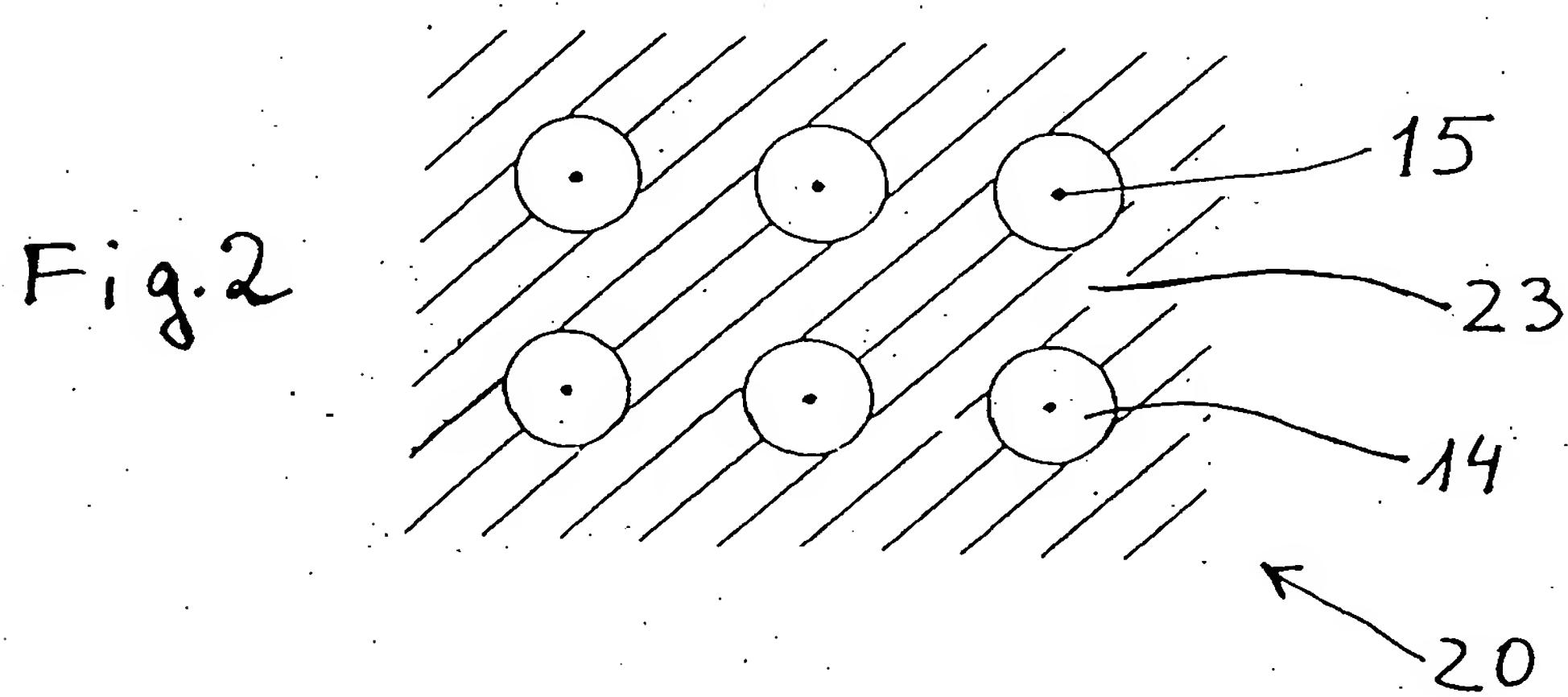
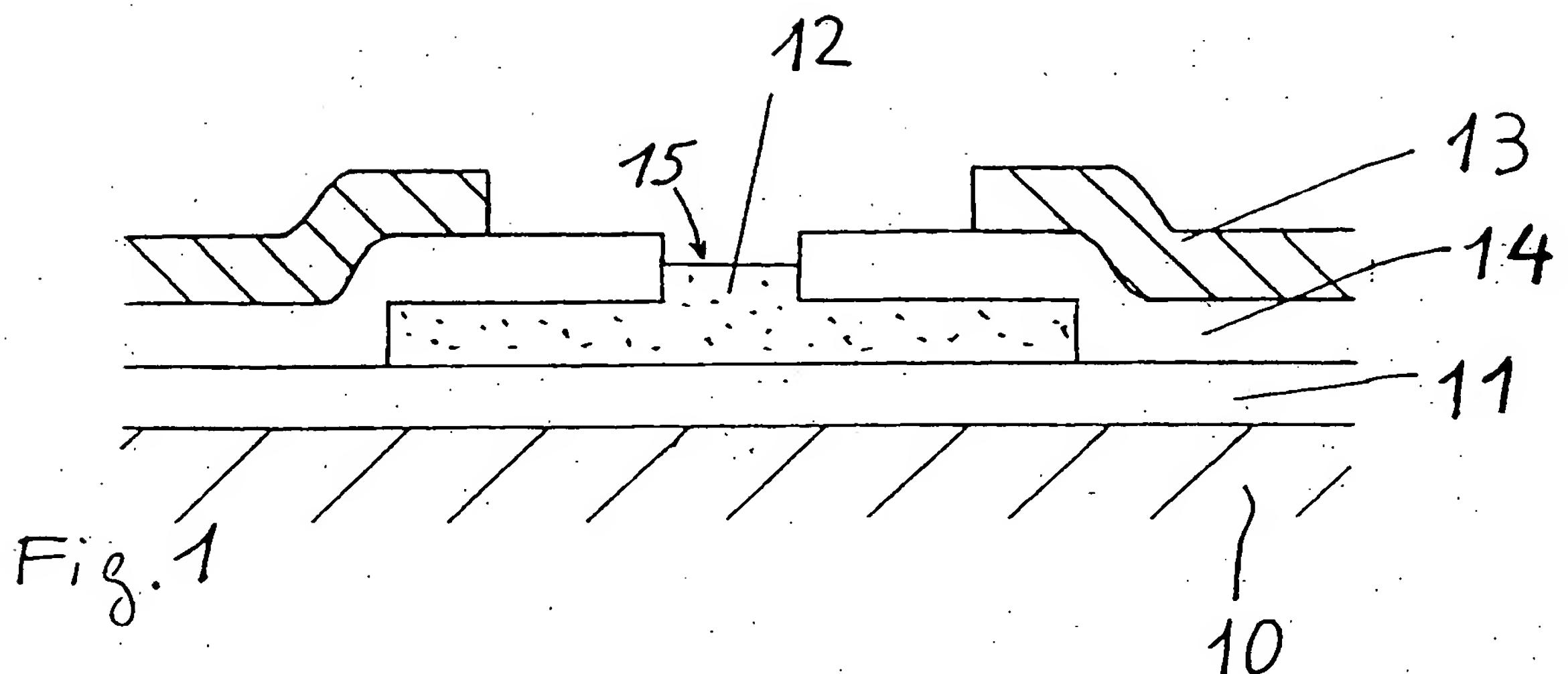
50

55

60

65

- Leerseite -



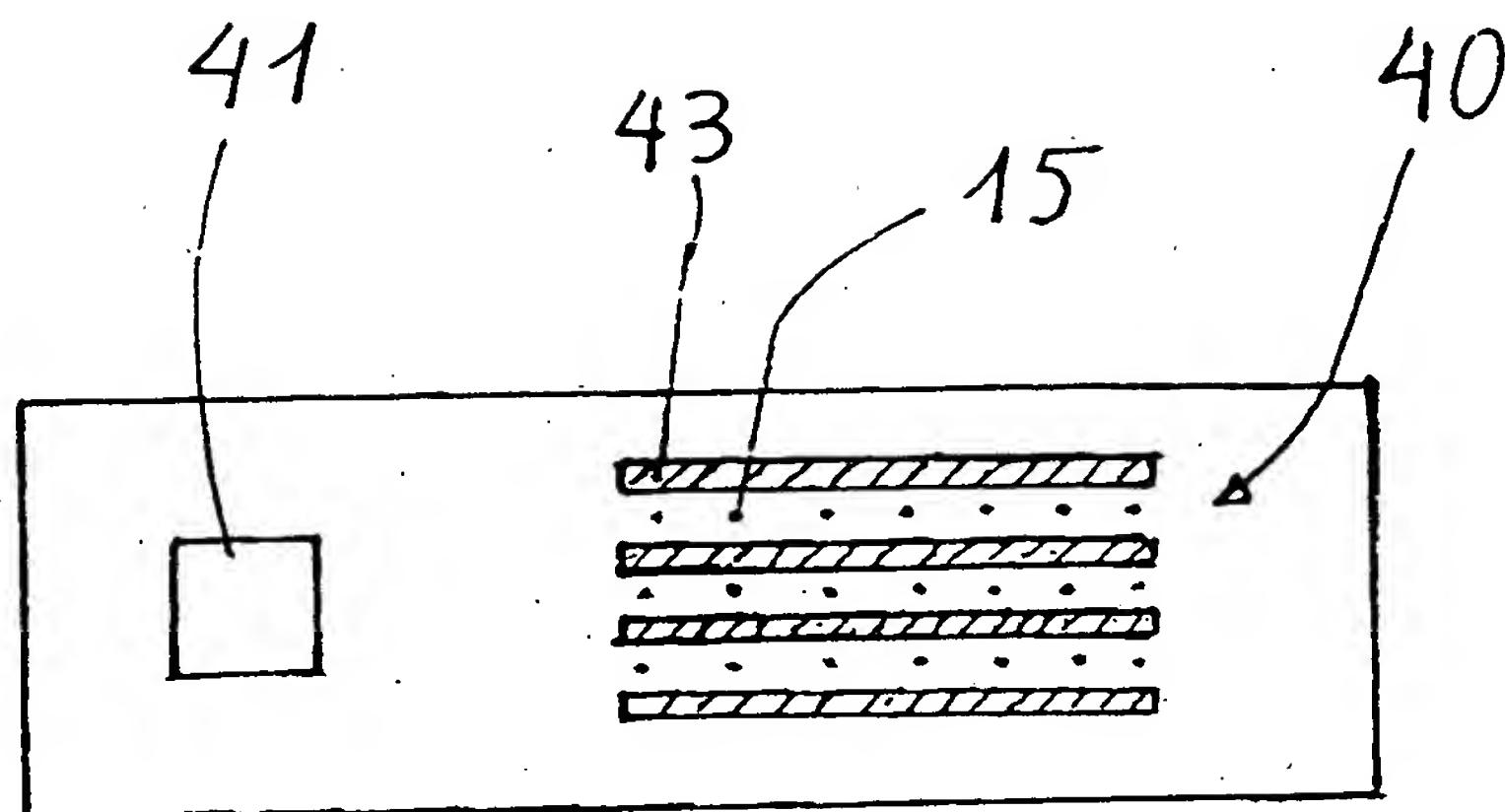


Fig. 4

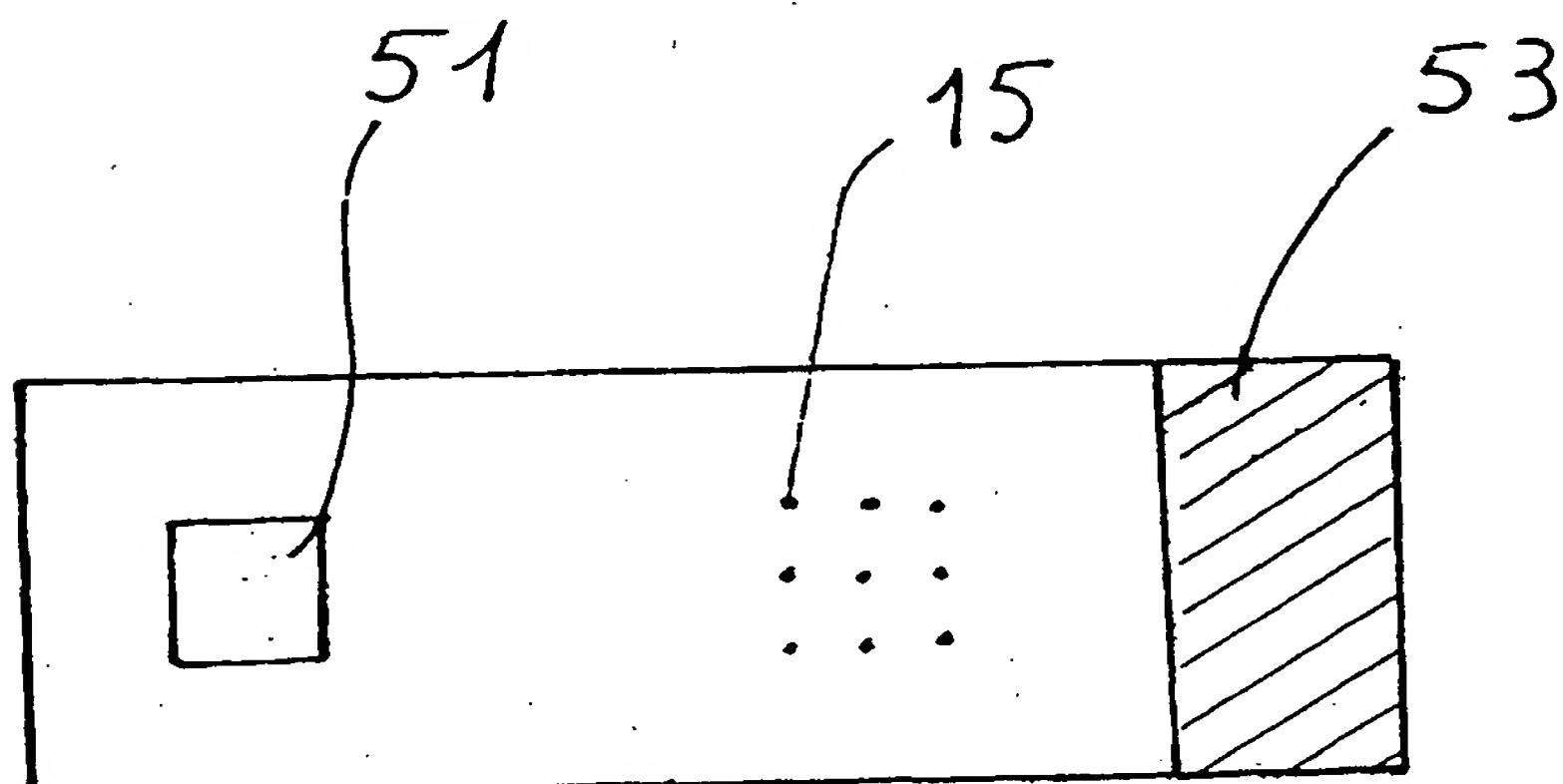


Fig. 5

↑  
50